

RICHARD MÜLLER und LOTHAR HEINRICH

Germaniumverbindungen mit erhöhter Koordinationszahl. Germaniumalkoxoverbindungen

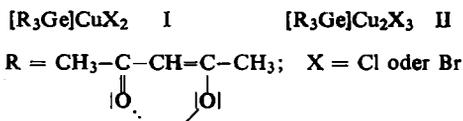
Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 18. April 1962)

Germanium bildet mit Acetylaceton Chelatverbindungen mit der Koordinationszahl sechs. Eine Anzahl bisher unbekannter Germaniumalkoxyverbindungen wurde hergestellt und ihre Neigung zur Alkoxolatbildung untersucht. Deren Nachweis durch Titration mit Alkoholaten gelang im Gegensatz zu den Siliciumverbindungen¹⁾ nur in einem Fall (VII). Bei diesem war auch die Abtrennung eines festen Natriumalkoxolats mit fünfbindigem zentralem Germaniumatom möglich.

Während man früher nur Germaniumminerale mit der Koordinationszahl vier (tetraedrische Baugruppe $[\text{GeO}_4]$) wie in den Silikaten kannte, sind heute entsprechend den Stannaten solche mit der Koordinationszahl sechs (oktaedrische Baugruppe $[\text{GeO}_6]$; $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$) bekannt²⁾.

Die Koordination sechs gegenüber Sauerstoff in organischen Verbindungen konnte beim Germanium im Tris-[acetylacetonyl]-germanonium-kupfer(I)-dihalogenid (I) und Tris-[acetylacetonyl]-germanonium-dikupfer(I)-trihalogenid (II)³⁾ erreicht werden.



Wir erhielten nunmehr durch Zusammengeben von Germaniumtetrachlorid, Acetylaceton und Eisen(III)-chlorid in Chloroform auch das Tris-acetylacetonyl-ger-



manonium-eisentetrachlorid, das in Struktur, Schmelzpunkt und Farbe der entsprechenden Siliciumverbindung⁴⁾ gleicht.

Unbekannt sind bisher Germaniumalkoxo-Verbindungen, wie sie beim Silicium von H. MEERWEIN und W. KATRIES⁵⁾ und von uns¹⁾ beschrieben worden sind. Wir haben deshalb Untersuchungen über Germanium-alkoxo- und -aroxo-Verbindungen unter den von uns¹⁾ beim Silicium gewonnenen Gesichtspunkten vorgenommen und

1) RICH. MÜLLER und L. HEINRICH, Chem. Ber. 94, 1943 [1961].

2) H. STRUNZ und M. GIGLIO, Naturwissenschaften 46, 489 [1959]; H. STRUNZ, ebenda 47, 154 [1960].

3) G. T. MORGAN und H. D. K. DREW, J. chem. Soc. [London] 125, 1261 [1924].

4) W. DILTNEY, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 923 [1903].

5) Dissertat. Univ. Marburg 1934.

die Germaniumverbindungen IV—VIII dargestellt. Bis auf IV⁶⁾ waren sämtliche Verbindungen bisher unbekannt. IV, V und VI erhielten wir durch Einleiten von trocken-



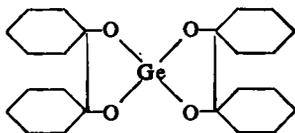
IV



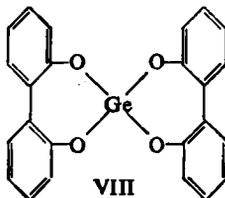
V



VI



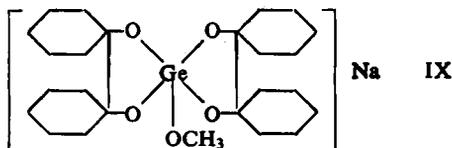
VII



VIII

nem Ammoniak in eine Lösung von Germaniumtetrachlorid und des entsprechenden Alkohols in Benzol ⁷⁾. VII entstand durch Eintropfen von Pyridin in eine Lösung von Germaniumtetrachlorid und 1.1'-Dihydroxy-bicyclohexyl-(1.1') in Chloroform.

VIII bildete sich durch Umesterung von IV mit 2.2'-Dihydroxy-biphenyl in Toluol ⁷⁾. Der Nachweis der Bildung von Alkoxo- und Aroxoverbindungen sollte so wie bei den entsprechenden Siliciumverbindungen durchgeführt werden ¹⁾. Es wurden wie dort die Ester mit Alkalialkoholaten in wasserfreien Lösungsmitteln titriert. Die Titrationen mit Natriumcolaminat verliefen unbefriedigend. Bei VII wurden bei drei Titrationen je Mol Ester 0.76, 0.70 und 0.83 Mol Colaminat verbraucht. Der Endpunkt der Titration stellte sich sehr schleppend ein. Dehnte man die Titration auf 30 Min. aus, so war der Ester danach hydrolysiert. Die übrigen aliphatischen Ester verbrauchten sehr wenig Natriumcolaminat. Schon nach kurzer Zeit waren sie hydrolysiert. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir im allgemeinen auch bei den Titrationen mit Natriummethylat. VII aber hydrolysierte dabei nicht. Es lagerte genau 1 Mol Natriummethylat an. Die Ursache für das Versagen des Nachweises durch Titration bei den anderen Estern liegt wahrscheinlich in der gegenüber Siliciumestern wesentlich gesteigerten Hydrolyseempfindlichkeit der Germaniumverbindungen. Bei VII aber gelang es, mit Natriummethylat auch das entsprechende Natriumalkoxolat (IX) als Substanz abzutrennen.



Da die titrimetrische Bestimmung der Höherbindigkeit bei den Germaniumestern nur in einem Fall zum Erfolg führte, versuchten wir, allerdings vergeblich, noch einen anderen Nachweis.

Zwischen der Neigung eines Esters zu höherer Bindigkeit und zur Assoziation besteht ein Zusammenhang. D. C. BRADLEY und Mitarbb. ⁸⁾ fanden bei einer Reihe von Alkoxyden an

⁶⁾ D. L. TABERN, W. L. ORNDORFF und L. M. DENNIS, J. Amer. chem. Soc. 47, 2039 [1925]; C. 1925 II, 2254.

⁷⁾ D. C. BRADLEY, L. KAY und W. WARDLAW, Chem. and Ind. 1953, 746.

⁸⁾ D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA, J. D. SWANWICK und W. WARDLAW, J. chem. Soc. [London] 1953, 2025; D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA und W. WARDLAW, ebenda 1952, 2027, 5020.

Hand von Mol.-Gew.-Bestimmungen, daß Assoziation bei Metallalkoxyverbindungen oftmals auf der Entstehung zusätzlicher Bindungen zwischen dem Metall- und den Sauerstoffatomen benachbarter Molekeln beruht, indem die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in die unbesetzten Elektronenbahnen des Zentralatoms eintreten.

Bei unseren Verbindungen gelang der Nachweis von Assoziationen aber nicht. Die kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen von IV, V und VI ergaben infolge starker Hydrolyse zu niedrige Werte. Die geringe Löslichkeit von VII ließ nur eine ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol zu und lieferte den für die monomere Verbindung errechneten Wert. VIII war so wenig löslich, daß selbst die ebullioskopische Bestimmung nur zu sehr ungenauen Ergebnissen führte.

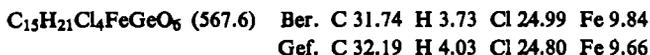
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den Germaniumalkoxyden grundsätzlich, ebenfalls wie bei den Siliciumverbindungen, Alkoxolatbildung möglich ist. Der Nachweis bereitet hier aber noch größere Schwierigkeiten.

Wir danken den Herren Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER für die Mol.-Gew.-Bestimmungen und Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für die Durchführung der Elementaranalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Fast alle hier dargestellten Germaniumverbindungen sind äußerst hydrolyseempfindlich, weshalb unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet wurde.

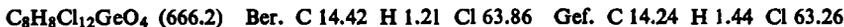
Tris-acetylacetonyl-germanonium-eisentetrachlorid (III): 25 g ($\frac{1}{4}$ Mol) *Acetylaceton*, 18.7 g ($\frac{1}{12}$ Mol) *Germaniumtetrachlorid* und 50 ccm wasserfreies Chloroform wurden vermischt und mit einer Aufschlammung von 13.6 g ($\frac{1}{12}$ Mol) *Eisentrichlorid* in 50 ccm Chloroform versetzt. Das überschüss. Eisentrichlorid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat durch Ätherzusatz III in gelbgrünen Kristallen gefällt. Diese schmolzen nach Waschen mit Äther bei 184°; Ausb. 20 g (42.4% d. Th.).



Tetrakis-[2-fluor-äthoxy]-german (V): In die kalte Lösung von 22.4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *Germaniumtetrachlorid* und 25.6 g ($\frac{2}{5}$ Mol) *2-Fluor-äthanol* in 300 ccm Benzol leiteten wir trockenes Ammoniak ein. Dabei erwärmte sich die Mischung, und Ammoniumchlorid schied sich aus. Nach dessen Abfiltrieren wurde das Filtrat destilliert und eine farblose Flüssigkeit (Sdp.₁₅ 157–158°) erhalten. Ausb. 17 g (52.4% d. Th.).



Tetrakis-[2.2.2-trichlor-äthoxy]-german (VI) wurde entsprechend V aus 28 g ($\frac{1}{8}$ Mol) *Germaniumtetrachlorid*, 75 g ($\frac{1}{2}$ Mol) *2.2.2-Trichlor-äthanol* in 300 ccm Benzol erhalten. Nach viermaliger Destillation Sdp._{3.10}⁻² 183°. Das farblose Öl erstarrte zu einer weißen Masse, Schmp. 64°. Ausb. 17 g (20.4% d. Th.).



*Bis-[bicyclohexyl-(1.1')-dioxo]-german (13.15.28.29-Tetraoxa-14-germa-pentaspino-[5.0.5.1.1.5.0.5.1.1]nonacosan *)* (VII): In die siedende Lösung von 11.2 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *Germaniumtetrachlorid* und 20 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *1.1'-Dihydroxy-bicyclohexyl-(1.1')* in 100 ccm Chloroform wurde eine Lösung von 15.8 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Pyridin in 50 ccm Chloroform getropft. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. Sieden unter Rückfluß wurden die abgeschiedenen farblosen Kristalle abgesaugt und

*) Nach PATTERSON, CAPPELL und WALKER, The Ring Index, Sec. Edit., Amer. Chem. Soc. 1960.

mit Chloroform gewaschen. Sie enthielten noch Pyridin-hydrochlorid. Dieses entfernten wir durch Erwärmen der Verbindung i. Vak. auf 100°. Schmp. 279°. Ausb. 20 g (86% d. Th.).

$C_{24}H_{40}GeO_4$ (465.2) Ber. C 61.97 H 8.67 Gef. C 62.20 H 8.98 Mol.-Gew. 436

Bis-[biphenylen-(2.2')-dioxy]-german (VIII): Eine Mischung von 6.3 g ($1/40$ Mol) *Tetraäthoxygerman*, 9.3 g ($1/20$ Mol) *2.2'-Dihydroxy-biphenyl* und 50 ccm Toluol wurde erhitzt und das entstehende Äthanol azeotrop mit Toluol über eine 30 cm lange Kolonne abdestilliert. Dabei schied sich im Reaktionskolben VIII als feinkristalliner, farbloser Niederschlag aus (Schmp. 330°). Ausb. 10 g (90.7% d. Th.).

$C_{24}H_{16}GeO_4$ (440.4) Ber. C 65.10 H 3.69 Gef. C 65.63 H 3.96

Natriummethylat von VII (IX): 1.9038 g in 200 ccm Toluol gelöstes VII wurde unter Ausschluß von Kohlendioxyd und Luftfeuchtigkeit mit 4.0 ccm (theor. 4.3 ccm) 1*n* benzol-methanol. NaOCH₃-Lösung versetzt. Die ausgefallene und abgesaugte Verbindung wurde 8 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{25}H_{43}GeNaO_3$ (519.2) Ber. C 57.80 H 8.35 Na 4.43 Gef. C 57.98 H 8.30 Na 4.20